

09/889571

PCT/JP00/00452

日 本 国 特 許 庁

21.02.00

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 14 APR 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 1月28日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第019744号

出 願 人

Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

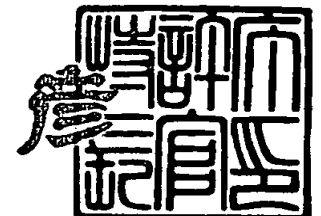
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3021206

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 KEN-3671  
 【提出日】 平成11年 1月28日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C08F 8/00  
 C08F 20/18

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町 1 - 2 - 8 0 鐘淵化学工業  
 株式会社総合研究所神戸研究所

【氏名】 中川 佳樹

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町 1 - 2 - 8 0 鐘淵化学工業  
 株式会社総合研究所神戸研究所

【氏名】 北野 健一

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町 1 - 2 - 8 0 鐘淵化学工業  
 株式会社総合研究所神戸研究所

【氏名】 藤田 直

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合体、該重合体の製造方法、ならびに該重合体を用いた硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リビングラジカル重合において、共役ポリエン化合物（I）を添加することにより、末端に官能基を有する重合体を製造する方法。

【請求項 2】 末端に導入される官能基が、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、アミド基、シリル基、あるいは、末端あるいは内部アルケニル基であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 化合物（I）の共役ポリエンが共役ジエンであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 末端に導入される官能基が、末端あるいは内部アルケニル基であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】 化合物（I）が、イソプレン、ピペリレンあるいはブタジエンであることを特徴とする請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】 リビングラジカル重合が、原子移動ラジカル重合である場合の請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】 触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、鉄である場合の請求項 6 記載の重合体を製造する方法。

【請求項 8】 触媒とする金属錯体が銅である場合の請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】 開始剤が、官能基をもつ有機ハロゲン化物、あるいは、官能基を持つハロゲン化スルホニル化合物である場合の請求項 6～8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】 開始剤が、多官能開始剤である場合の請求項 6～9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】 化合物（I）をリビングラジカル重合系に添加する時期が重合終点であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】 請求項 1～11 のいずれか一項に記載の方法により得られる末端に官能基が導入された重合体をアルカリ性化合物で処理する方法。

【請求項 13】 請求項 1～12 記載の方法により得ることのできる末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項 14】 ビニル系重合体が（メタ）アクリレート系重合体である場合の請求項 13 に記載の重合体。

【請求項 15】 ビニル系重合体がアクリル酸エステル系重合体である場合の請求項 14 に記載の重合体。

【請求項 16】 ビニル系重合体がアクリル酸ブチル系重合体である場合の請求項 15 に記載の重合体。

【請求項 17】 数平均分子量が 500～100000 である請求項 13～16 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 18】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) の値が 1.8 未満である請求項 13～17 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 19】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 において製造されたアルケニル基を末端に有する重合体に対し、ケイ素－水素結合を持つ架橋性シリル化合物を反応させて製造された末端に架橋性シリル基を持つ重合体。

【請求項 20】 請求項 1、2、3、4、6、7、8、9、10、11、12 において製造される水酸基あるいはアミノ基を末端に有する重合体に水酸基あるいはアミノ基と反応する基を持つ架橋性シリル化合物を反応させることにより製造された架橋性シリル基を末端に持つ重合体。

【請求項 21】 (A) 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 において製造されるアルケニル基を末端に有する重合体、(B) ヒドロシリル基を少なくとも 2 個有する化合物、を必須成分とする硬化性組成物。

【請求項 22】 (A) 請求項 1、2、3、4、6、7、8、9、10、11、12 において製造される水酸基あるいはアミノ基を末端に有する重合体、(B) 水酸基あるいはアミノ基と反応しうる官能基を少なくとも 2 個有する化合物、を必須成分とする硬化性組成物。

【請求項 23】 (B) 成分が多価イソシアネートである請求項 22 記載の硬化

性組成物。

【請求項 24】 請求項 2、19、20 において製造された架橋性シリル基を末端に有する重合体を主成分とする硬化性組成物。

【請求項 25】 請求項 1、2、3、4、6、7、8、9、10、11、12 において製造されるエポキシ基を末端に有する重合体、(B) エポキシ樹脂用硬化剤、を必須成分とする硬化性組成物。

---

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、末端に官能基を持つビニル系重合体、その製造法および該重合体からなる硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

複数の末端に官能基を有する重合体は、そのもの単独、あるいは適当な硬化剤と組み合わせることによって架橋し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。中でも末端にアルケニル基、水酸基あるいは架橋性シリル基を有する重合体はそれらの代表例である。末端にアルケニル基を有する重合体はヒドロシリル基含有化合物を硬化剤として用いることにより、あるいは光反応を利用することにより架橋硬化する。水酸基を末端に有する重合体はポリイソシアネートと反応することによりウレタン架橋を形成し硬化する。また、架橋性シリル基を末端に有する重合体は、適当な縮合触媒の存在下、湿分を吸収することにより硬化物を与える。

【0003】

このような、アルケニル基、水酸基あるいは架橋性シリル基を末端に有する重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロブレン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体等が例示され、主鎖骨格と架

橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上に例示した、イオン重合や縮重合で得られる重合体の一方で、ラジカル重合で得られるビニル系の重合体で末端に官能基を有するものは、まだほとんど実用化されていない。ビニル系重合体の中でも、(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体や炭化水素系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基や架橋性シリル基を側鎖に有するものは高耐候性の塗料等に利用されている。その一方で、アクリル系重合体の重合制御は、その副反応のために容易でなく、末端への官能基の導入などは非常に困難である。

【0005】

アルケニル基を分子鎖末端に有するビニル系重合体を簡便な方法で得ることができれば、側鎖に架橋性基を有するものに比較して硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その製造法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。

【0006】

特開平5-255415には、連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いる、両末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成法が、また、特開平5-262808には、ヒドロキシル基を有するジスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル系重合体を合成し、さらにヒドロキシル基の反応性を利用して両末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成法が開示されているが、これらの方法で両末端に確実にアルケニル基を導入することは容易ではない。また、末端に確実に官能基を導入するためには、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題である。

【0007】

本発明の目的は、比較的入手が容易な内部オレフィン化合物を用いて末端官能基導入をおこなうことにより、末端官能基を有する重合体の製品化をより現実的

にすることを課題とする。本発明によれば、末端官能基を有する重合体を有利に製造できるため、本発明は産業上は非常に有用なものである。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

ラジカル重合では、通常、ブタジエン等の共役ジエン化合物が重合することがよく知られており、工業的にも実施されている。近年、盛んに研究が行われている原子移動ラジカル重合を初めとするリビングラジカル重合においてもモノマーとして示されている。しかし、これを末端官能基の導入に利用することについては、これまで全く報告例はない。我々は、別に、鋭意研究した結果、リビングラジカル重合系の重合の終点付近で共役ポリエン化合物を添加すると、その末端にアルケニル基を初めとする様々な官能基を有する重合体を製造する方法を発明した。

本発明においては、工業的な入手可能性が広がる共役ポリエン化合物を用いることにより、末端に官能基を導入することができる。

本特許の第一の発明は、リビングラジカル重合において、共役ポリエン化合物（I）を添加することにより、末端に官能基を有する重合体を製造する方法である。

## 【0009】

末端に導入される官能基は、好ましくは、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、アミド基、シリル基、あるいは、末端あるいは内部アルケニル基である。

## 【0010】

化合物（I）の共役ポリエンは、好ましくは共役ジエンであり、イソプレン、ピペリレンあるいはブタジエン等が例示される。

## 【0011】

本発明のリビングラジカル重合は、原子移動ラジカル重合であることが好ましく、その触媒とする金属錯体は銅、ニッケル、ルテニウム、鉄が好ましく、特に銅が好ましい。

## 【0012】

本発明の第二は、本発明の方法による得ることのできる末端に官能基を有するビニル系重合体である。ビニル系重合体としては、好ましくは（メタ）アクリレート系重合体、更に好ましくは、アクリル酸エステル系重合体、特に好ましくは、アクリル酸ブチル系重合体である。

【0013】

また、本発明で得られる末端に官能基をもつ重合体は、分子量分布が狭いという特徴も有する。

【0014】

本発明の末端に官能基を有する重合体は、末端の官能基変換や架橋剤の添加により、硬化性組成物とすることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明は、リビングラジカル重合において、共役ポリエン化合物（I）を添加することにより、末端に官能基を有する重合体を製造する方法である。

【0016】

末端に導入される官能基は、特に限定されないが、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、エステル基、エーテル基、アミド基、シリル基、あるいは、末端あるいは内部アルケニル基であることが好ましい。特にアルケニル基が好ましい。

【0017】

化合物（I）の共役ポリエンは、特に限定されないが、共役ジエンであることが好ましい。

【0018】

化合物（I）の共役ポリエンとしては、特に限定されないが、下記のものが例示される。

【0019】

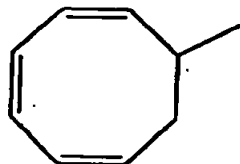
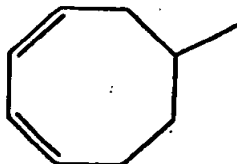
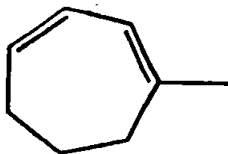
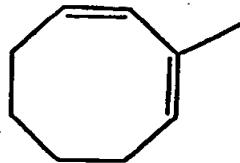
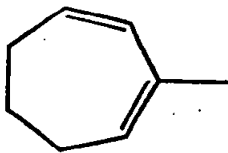
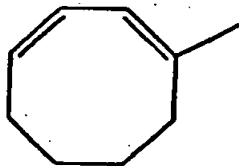
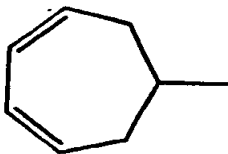
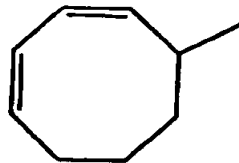
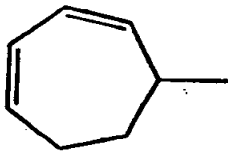
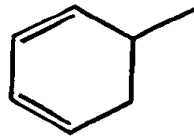
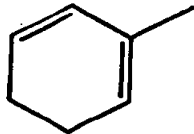
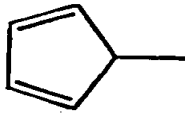
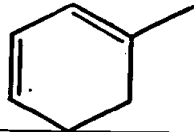
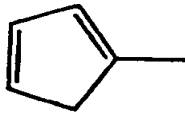
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{R}'-\text{C}(\text{R}'')=\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^3)-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$



CH-

[0020]

【化1】



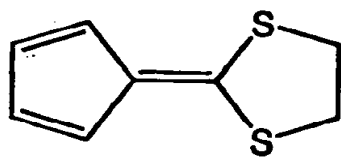
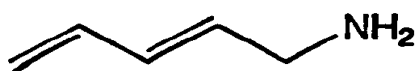
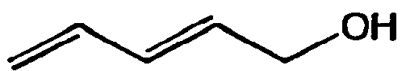
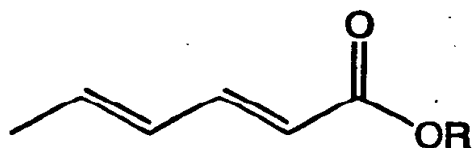
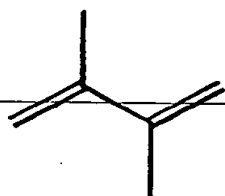
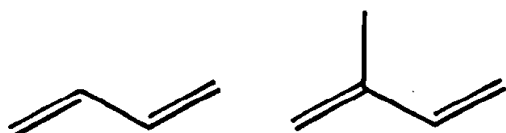
$R'$ 、 $R''$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の具体例としては、特に限定されないが、下記のもの  
が例示される。

(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

化合物（I）としては、特に限定はされないが、下記のもものが例示される。

**【0 0 2 ·1】**

【化2】



(Rは水素原子または炭素数1～20の有機基。)

中でも、イソプレン、ピペリレンあるいはブタジエンが好ましい。

「リビングラジカル重合法」は、重合速度が大きく、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い ( $M_w/M_n$  が 1.1 ～ 1.5 程度) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0022】

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0023】

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0024】

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュルズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

【0025】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewski ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁

、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

【0026】

本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0027】

これらのリビングラジカル重合のうちで、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル ( $=N-O\cdot$ ) をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル (TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-tert-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

【0028】

上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものでは

ないが、ラジカルキャッピング剤 1 モルに対し、ラジカル開始剤 0.1 ~ 10 モルが適当である。

【0029】

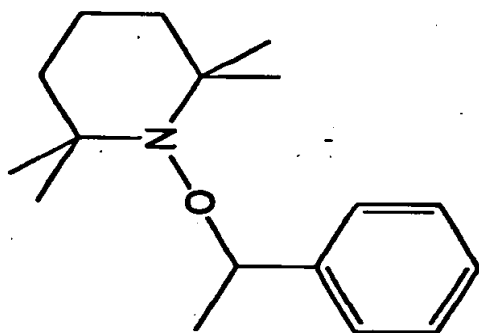
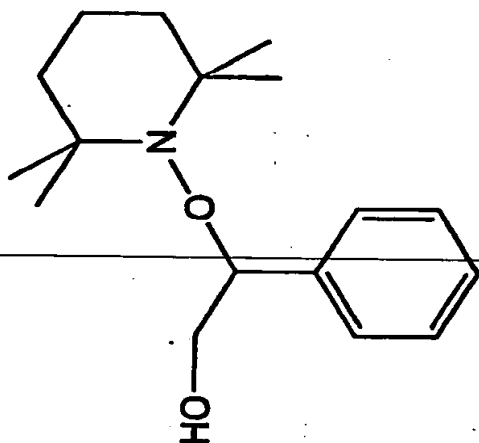
ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、tert-ブチルパーオキシオクトエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0030】

Macromolecules 1995, 28, 2993 で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0031】

## 【化 3】



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体を得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する星型重合体を得られる。

## 【0032】

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

## 【0033】

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重

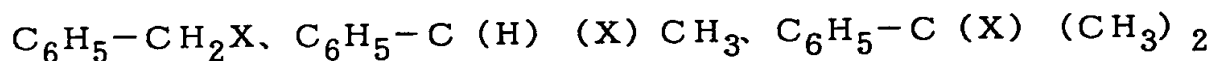
合法について説明する。

【0034】

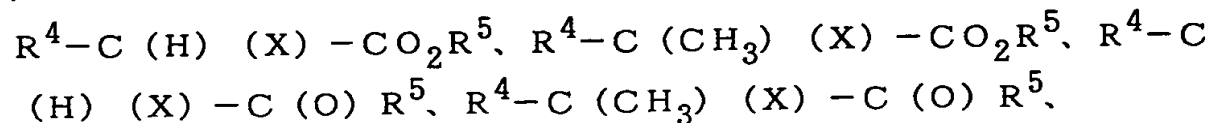
この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。触媒としては、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体が用いられる。金属種としては特に0価及び1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄が好適である。具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアニ化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル、およびその誘導体、1, 10-フェナントリン、およびその誘導体、トリブチルアミン等のアルキルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリエチレントトラアミン等のポリアミン、等の配位子が添加される。また、二価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ) も触媒として好適である。この触媒を使用するときは、その活性を高めるためにトリアルコキシアリウム等のアルミニウム化合物が添加される。さらに、二価の塩化鉄のトリストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ) も触媒として好適である。

【0035】

この重合法においては有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、



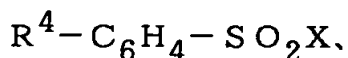
(ただし、上の化学式中、 $\text{C}_6\text{H}_5$ はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、



またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

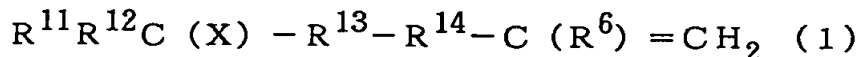


(上式において、 $R^4$ は水素原子または炭素数1~20のアラルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)  
等が挙げられる。

また、重合を開始するもの以外に官能基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を用いると、容易に末端に官能基が導入された重合体を得られる。このような官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シリル基等が挙げられる。

#### 【0036】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、一般式1に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 $R^6$ は水素、またはメチル基、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は水素、または、炭素数1~20の1価のアラルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 $R^{13}$ は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 $R^{14}$ は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

これらの化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基あるいはフェニル基等と結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。

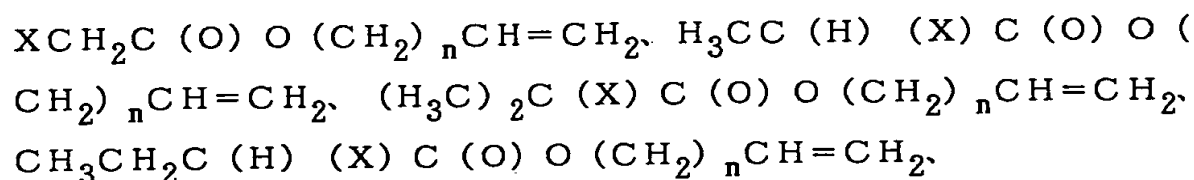
#### 【0037】

置換基 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 $R^{11}$ と $R^{12}$ は他端において連結して環状骨格を形成していてもよく、そのような場合、 $-R^{11}-R^{12}-$ は例えば、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、等が例示される。

#### 【0038】

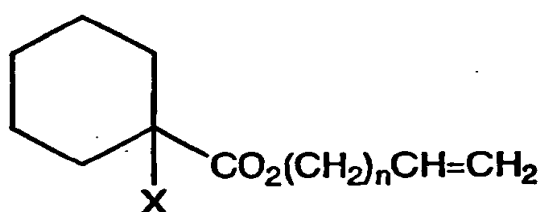
一般式1で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例として

は、

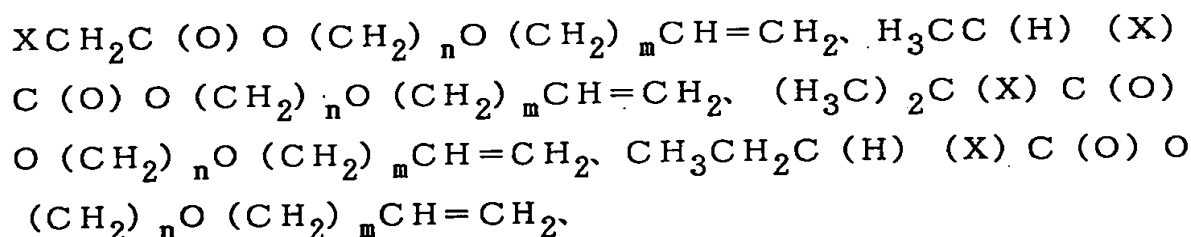


【0039】

【化4】

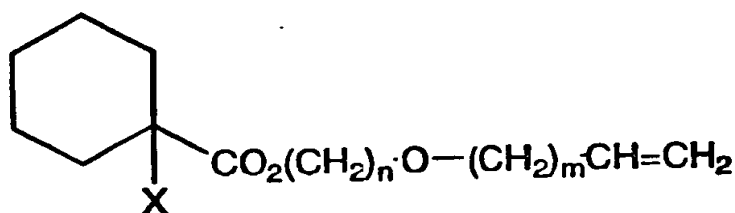


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

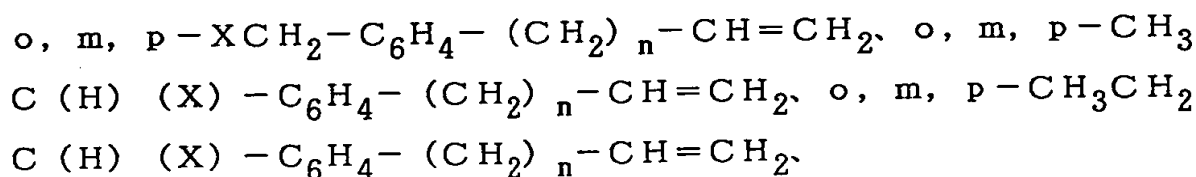


【0040】

【化5】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=CH<sub>2</sub>,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

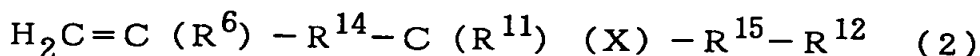
~~o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=CH<sub>2</sub>,~~

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=CH<sub>2</sub>,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式2で示される化合物が挙げられる。

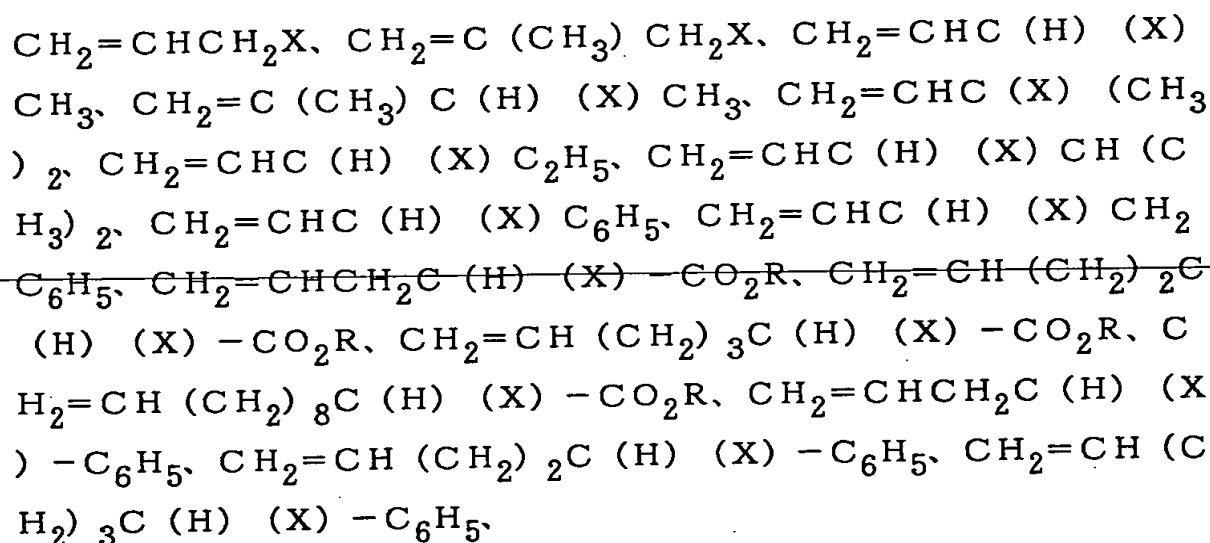


(式中、R<sup>6</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>14</sup>、Xは上記に同じ、R<sup>15</sup>は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R<sup>14</sup>は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R<sup>15</sup>としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R<sup>14</sup>が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R<sup>15</sup>としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

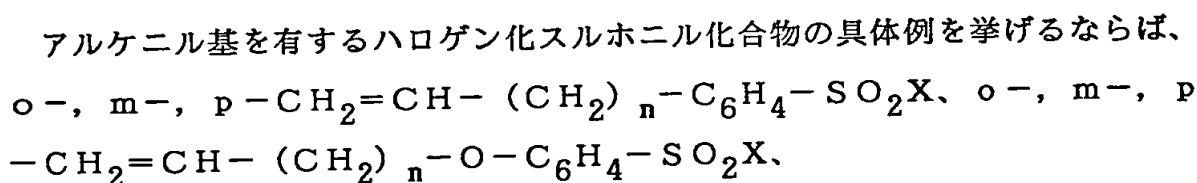
【0041】

一般式2の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等を挙げることができる。

【0042】



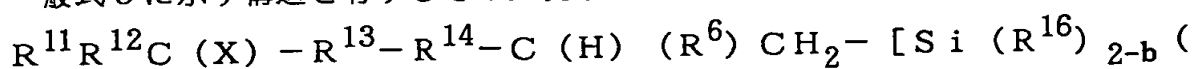
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)等である。

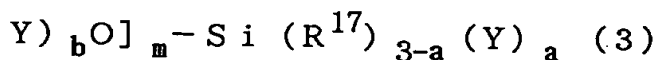
【0043】

アルケニル基を持つ開始剤の場合、その開始剤のオレフィンも重合末端と反応する可能性があるため、重合条件および添加するオレフィン化合物との反応条件には注意が必要である。具体的な例としては、重合の早い段階でオレフィン化合物を添加することがあげられる。

【0044】

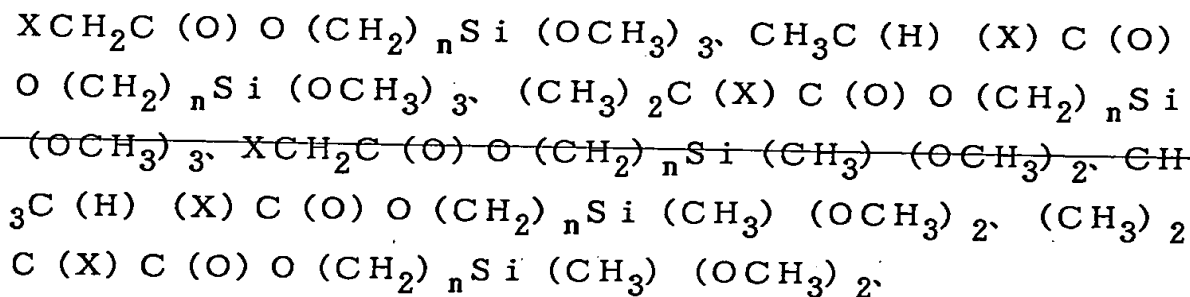
架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば一般式3に示す構造を有するものが例示される。



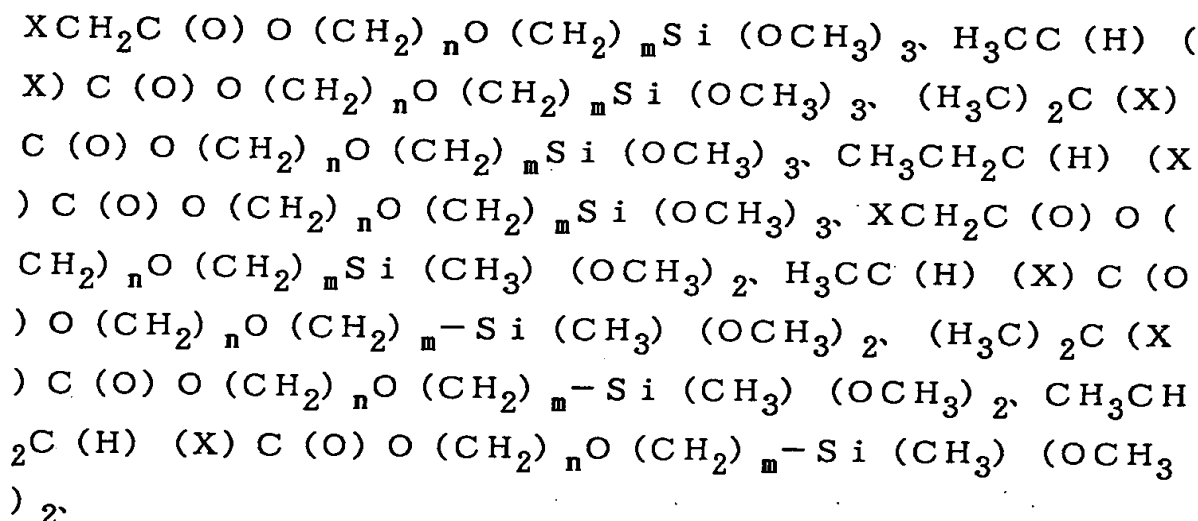


(式中、 $R^6$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $X$ 、 $Y$ は上記に同じ)

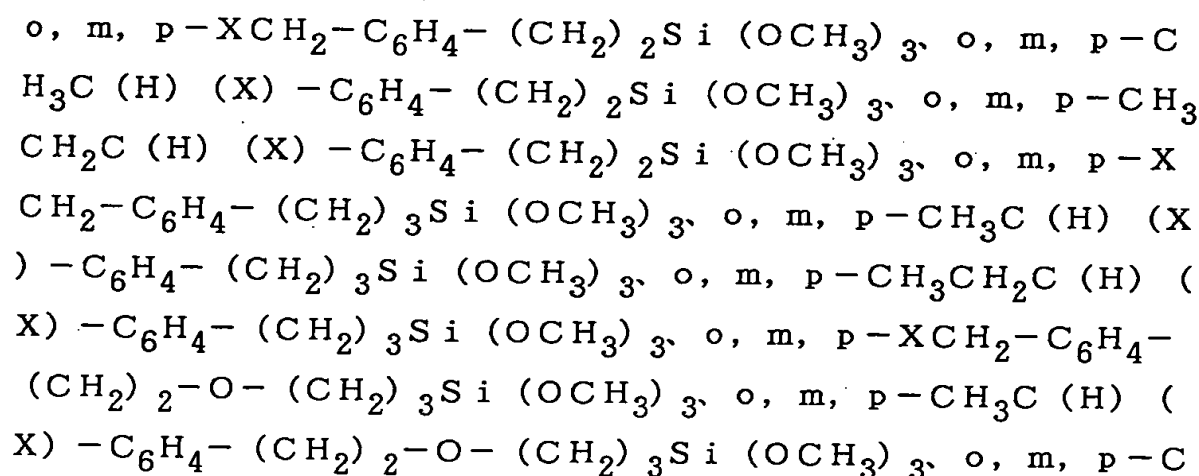
一般式3の化合物を具体的に例示するならば、

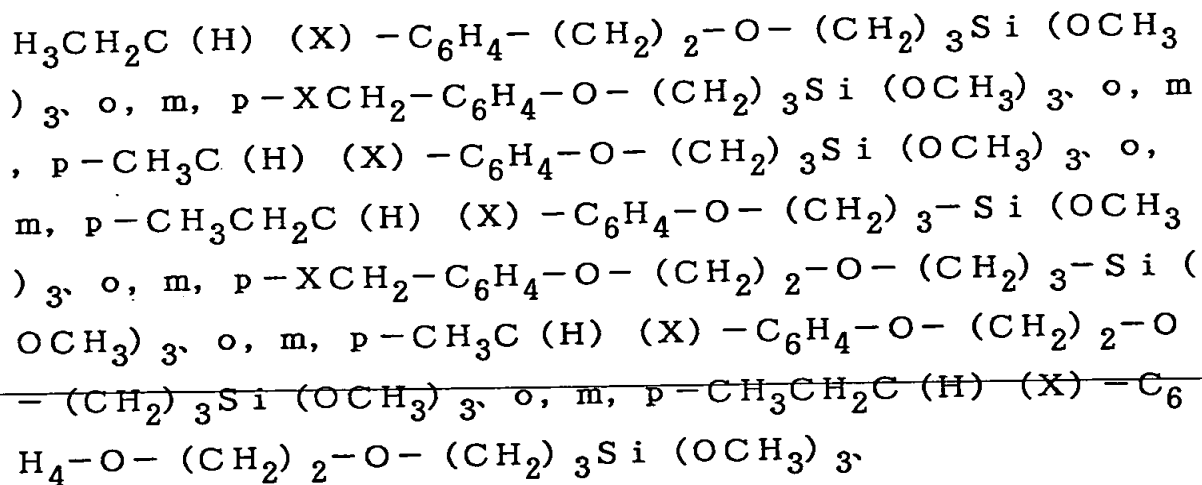


(上記の各式において、 $X$ は塩素、臭素、ヨウ素、 $n$ は0~20の整数、)



(上記の各式において、 $X$ は塩素、臭素、ヨウ素、 $n$ は1~20の整数、 $m$ は0~20の整数)

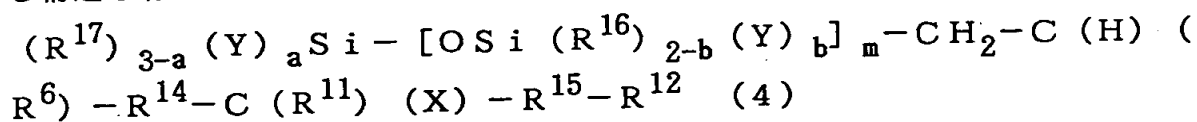




(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)  
等が挙げられる。

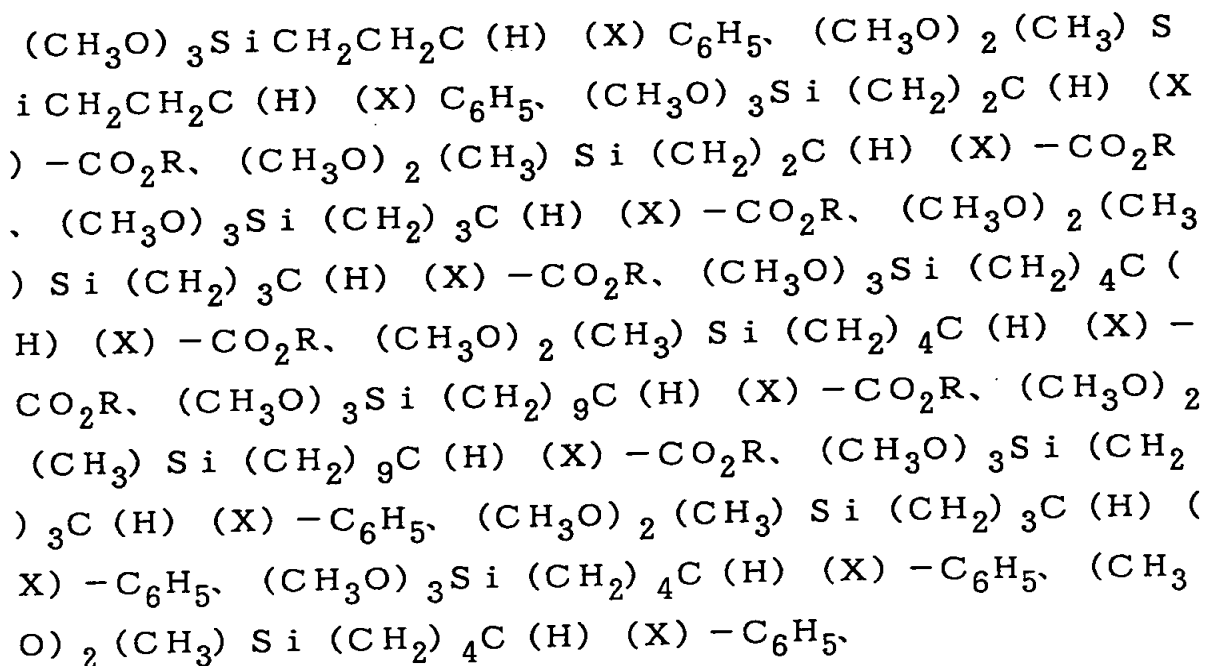
【0045】

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式4で示される構造を有するものが例示される。



(式中、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$ は上記に同じ)

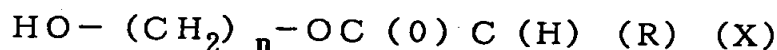
このような化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

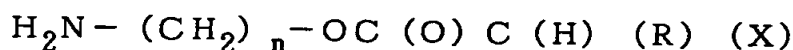
等が挙げられる。

ヒドロキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

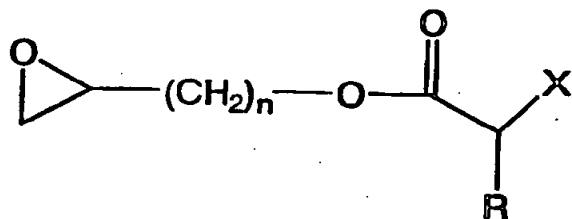


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

【0046】

【化6】

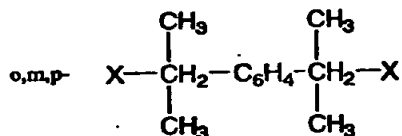
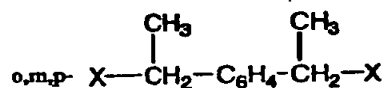
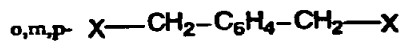


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

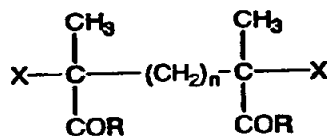
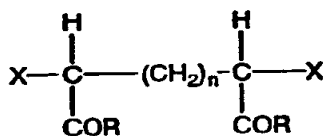
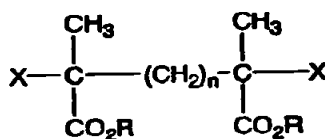
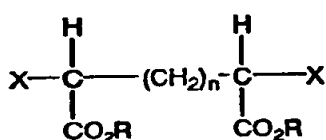
本発明のオレフィン末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、

【0047】

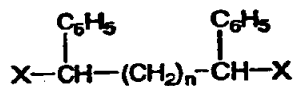
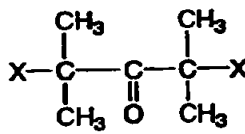
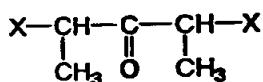
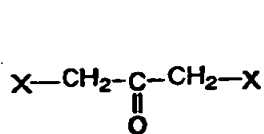
【化 7】



(式中、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

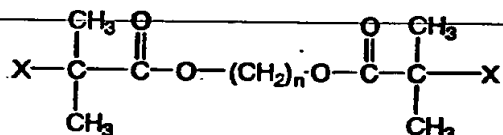
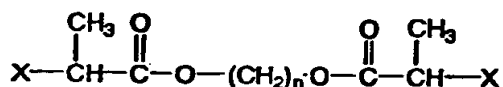
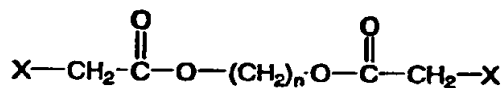


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

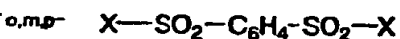
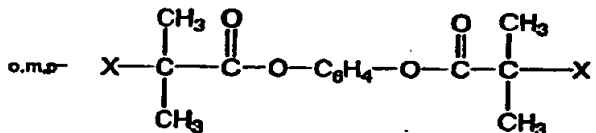
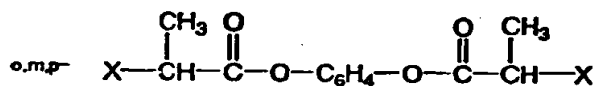
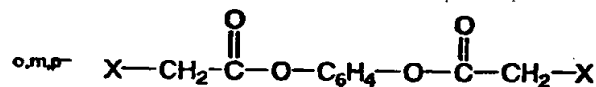
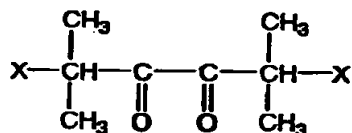
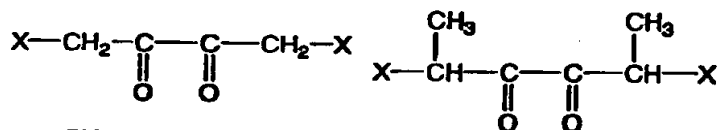
【0048】



【化 8】



(式中、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等があげられる。

【0049】

この重合において用いられる重合性オレフィン単量体としては特に制約はなく、各種のものを用いることができる。また、ここに示されている重合系はリビング重合であるため、重合性単量体の逐次添加によりブロック共重合体を製造することも可能である。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸

メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及び塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド

、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル類；エチレン、プロピレンなどのアルケン類；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコールなどが挙げられ、これらは単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。これらの内では、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル系モノマーが好ましく、更に本発明の官能基導入反応の反応性の高さやガラス転移点の低さなどからアクリル酸エステル系モノマーが好ましく、特にアクリル酸ブチルが好ましい。

## 【0050】

重合は無溶剤または各種の溶剤中で行うことができる。これらは特に限定されないが、例示するならば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

## 【0051】

また、重合は室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50～150℃である。

## 【0052】

このような重合系において、共役ポリエン化合物（I）を添加すると、官能基が重合体の末端に導入される。化合物（I）を添加する時期としては、重合の終

点が好ましい。重合の終点とは、単量体の好ましくは80%以上が反応した時点、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上、特別に好ましくは99%以上が反応した時点である。

## 【0053】

アミノ基、水酸基あるいはカルボン酸基を持つ化合物を重合末端に反応させる場合には、そのまま反応させても構わないが、それらの基が、重合末端あるいは触媒に影響を与える場合があるので、その場合には保護基をつけた化合物を用いても構わない。保護基としては、アセチル基、シリル基、アルコキシ基などが挙げられる。

## 【0054】

これらの官能基を導入するために用いられる化合物を添加する量は、特に限定されない。

## 【0055】

例えば、原子移動ラジカル重合の場合には、本発明の方法により末端に官能基を導入した際に、一般に重合末端に同時にハロゲン基が残存する。これをアルカリ化合物で処理し、置換反応や脱離反応によりハロゲン基を除くことができる。

本発明の第二は、本発明の方法により得ることのできる末端に官能基を有する重合体である。

## 【0056】

本発明の方法により得ることのできる末端に官能基を有する重合体において、その末端基は、ビニル系重合体のリビングラジカル重合の生長末端にオレフィンが付加することにより導入されるので、重合体中にヘテロ原子を介することなく直接炭素-炭素結合のみにより、末端基が重合体の末端一つにつきほぼ一つ結合していることを特徴とする。

## 【0057】

重合体1分子中に含まれる末端基の数には特に制約はないが、硬化性組成物などに用いられる場合には、2つ以上含まれることが好ましい。

## 【0058】

本発明の重合体は、分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が好ましくは1.8以下であり、さらに好ましくは1.6以下であり、最も好ましくは1.3以下である。

## 【0059】

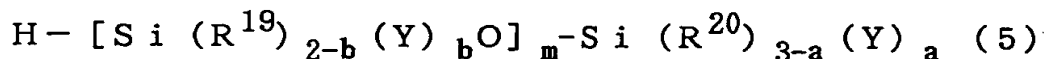
本発明の重合体の数平均分子量は500～100000の範囲が好ましく、3000～40000がさらに好ましい。分子量が500以下であると、(メタ)アクリル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、ハンドリングが困難になる。

## 【0060】

本発明において製造された重合体は、その導入された官能基をそのまま利用する、あるいは更なる変換反応を行って別の官能基にして利用される。具体的には、アルケニル基は、架橋性シリル基を持つヒドロシリル化合物によるヒドロシリル化反応により、架橋性シリル基に変換される。末端にアルケニル基を有するビニル系重合体としては、既に説明した方法により得られるものをすべて好適に用いることができる。

## 【0061】

ヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式5で表される化合物が例示される。



(式中、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ ( $\text{R}'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の $\text{R}'$ は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^{19}$ または $\text{R}^{20}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{Y}$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{Y}$ が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0～19の整数である。ただし、 $a+m \geq 1$ であることを満足するものとする)

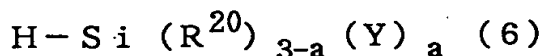
上記Yで示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知のものを  
用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオ  
キシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基  
、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで取  
り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。該加水分解性基や水  
酸基は1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $a + mb$ 、す  
なわち、加水分解性基の総和は、1～5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸  
基が反応性ケイ素基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異  
なっているもよい。架橋性ケイ素化合物を構成するケイ素原子は、1個でもよく  
、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場  
合には20個程度までであってもよい。

## 【0062】

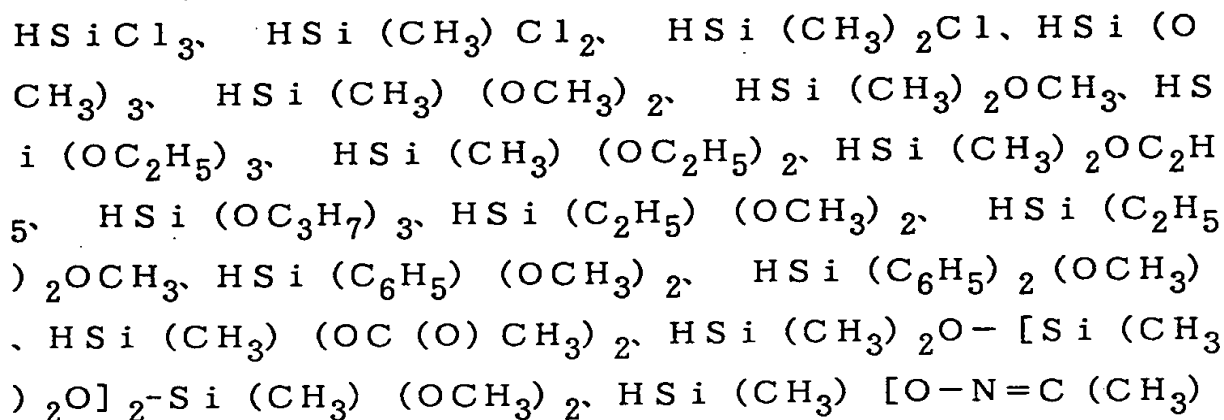
一般式5における $R^{19}$ 、 $R^{20}$ の具体例としては、例えば、メチル基やエチル基  
などのアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基などの  
アリール基、ベンジル基などのアラルキル基、 $R'$  がメチル基やフェニル基等  
である $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシリル基等が挙げられる。

## 【0063】

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式6



(式中、 $R^{20}$ 、Y、aは前記と同じ。)で表される架橋性基を有するヒドロシラ  
ン化合物が、入手容易な点から好ましい。一般式5または6で示される架橋性基  
を有するヒドロシラン化合物の具体例としては、



2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>

(ただし、上記化学式中、 $C_6H_5$ はフェニル基を示す)

等が挙げられる。

## 【0064】

このような架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に付加させる際には、ヒドロシリル化触媒が使用される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

## 【0065】

ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものをを用いることができる。例示するならば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

## 【0066】

また、遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ ,  $RhCl_3$ ,  $RuCl_3$ ,  $IrCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $PdCl_2 \cdot H_2O$ ,  $NiCl_2$ ,  $TiCl_4$ 等が挙げられ

る。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 $10^{-8}$ molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので $10^{-1}$ mol以上用いないのが好ましい。

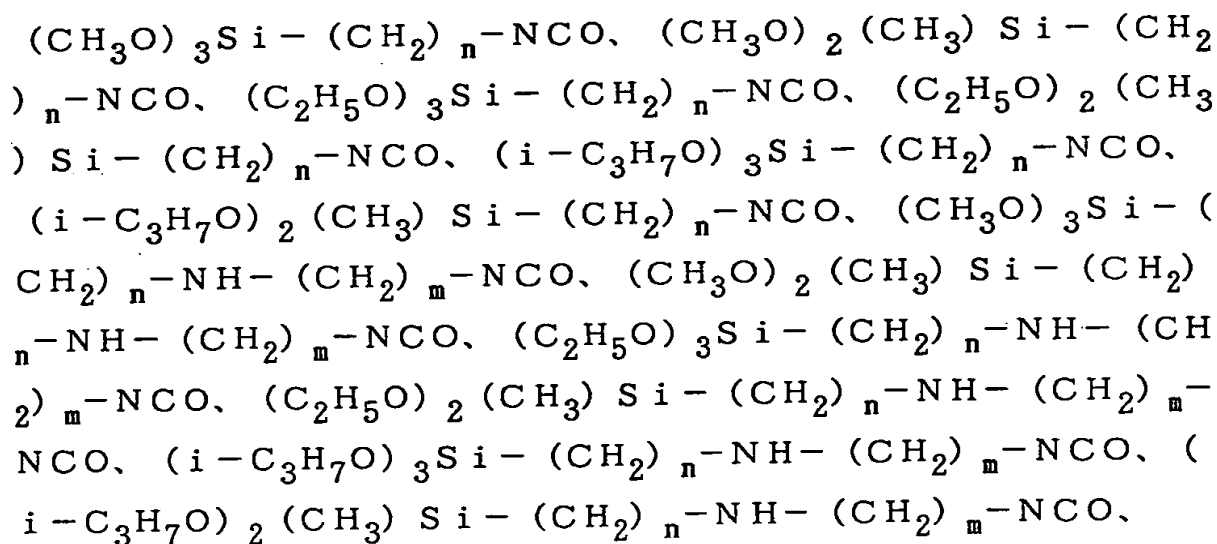
## 【0067】

末端の水酸基は、アリクロライドやアリルブロマイドとのアルカリ性化合物を用いた縮合反応によりアルケニル基に変換される。また、エピクロロヒドリンを用いた同様の反応によりエポキシ基に変換される。

また、末端の水酸基あるいはアミノ基は、水酸基あるいはアミノ基と反応する官能基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物との反応により、架橋性シリル基にも変換できる。水酸基あるいはアミノ基と反応する官能基としては、例えばハロゲン、カルボン酸ハライド、カルボン酸、イソシアネート基等が挙げられるが、化合物の入手容易性や、水酸基と反応させる際の反応条件がマイルドで、架橋性シリル基の分解が起こりにくい点で、イソシアネート基が好ましい。

## 【0068】

このような、架橋性シリル基を有するイソシアネート系化合物としては特に制限はなく、公知のものを使用することができる。具体例を示すならば、



(上記式中、n、mは1～20の整数)



等が挙げられる。

## 【0069】

末端に水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体と、架橋性シリル基を有するイソシアネート化合物の反応は、無溶媒、または各種の溶媒中で行うことができ、反応温度は、0℃～100℃、好ましくは、20℃～50℃である。この際、水酸基とイソシアネート基の反応を促進するために既に例示したスズ系触媒、3級アミン系触媒を使用することができる。

## 【0070】

本発明の第3は、本発明の末端に官能基を持つ重合体からなる、様々な架橋反応を利用した硬化性組成物である。

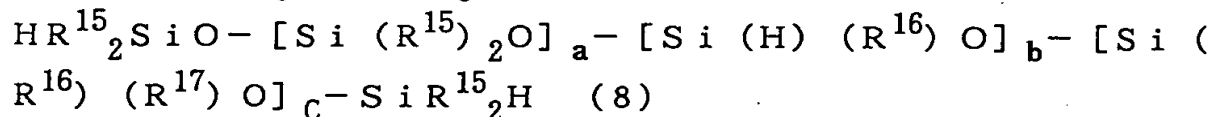
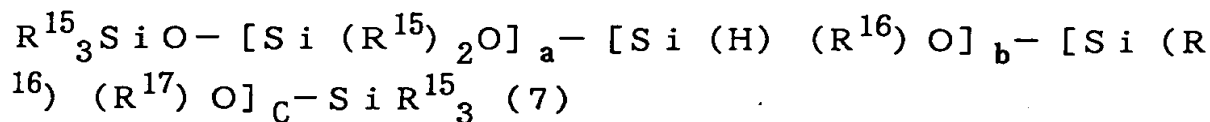
## 【0071】

末端にアルケニル基を有する重合体は、（A）アルケニル基を有する重合体、（B）ヒドロシリル基含有化合物、を含有する硬化性組成物にできる。

（A）成分の末端にアルケニル基を有するビニル系重合体は、単独で用いても、また、2種類以上を混合して用いても良い。（A）成分の分子量としては特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましく、3000～40000がさらに好ましい。500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、100000以上であると、非常に高粘度あるいは溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

## 【0072】

（B）成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものをを用いることができる。すなわち、一般式7または8で表される鎖状ポリシロキサン



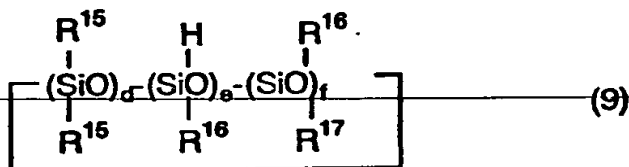
（式中R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、R<sup>17</sup>は炭素数1～10のアルキル基または炭素数7～10のアラルキル基、aは0≤

a ≤ 100、b は 2 ≤ b ≤ 100、C は 0 ≤ C ≤ 100 の整数を示す)、

一般式 9 で表される環状シロキサン

【0073】

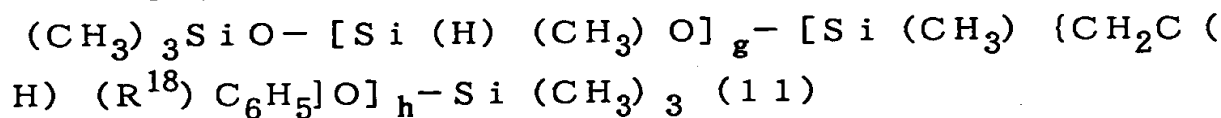
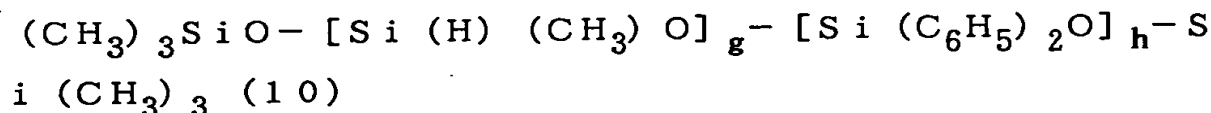
【化 9】



(式中 R<sup>15</sup> および R<sup>16</sup> は炭素数 1～6 のアルキル基、または、フェニル基、R<sup>17</sup> は炭素数 1～10 のアルキル基または炭素数 7～10 のアラルキル基、d は 0 ≤ d ≤ 8、e は 2 ≤ e ≤ 10、f は 0 ≤ f ≤ 8 の整数を示し、かつ 3 ≤ d + e + f ≤ 10 である) を用いることができる。

【0074】

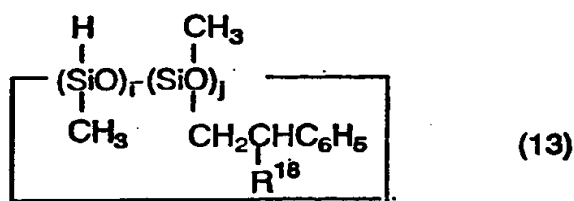
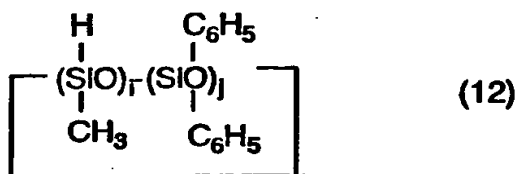
これらは単独で用いても 2 種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でもビニル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する、一般式 10、11 で示される鎖状シロキサンや、一般式 12、13 で示される環状シロキサンが好ましい。



(式中、R<sup>18</sup> は水素またはメチル基、g は 2 ≤ g ≤ 100、h は 0 ≤ h ≤ 100 の整数、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> はフェニル基を示す)

【0075】

【化 10】



(式中、 $\text{R}^{18}$ は水素、またはメチル基、 $i$ は $2 \leq i \leq 10$ 、 $j$ は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i + j \leq 10$ である整数、 $\text{C}_6\text{H}_5$ はフェニル基)

(B) 成分の少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する硬化剤としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、一般式7～13に示したヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, O'-ジアリルビスフェノールA、3, 3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

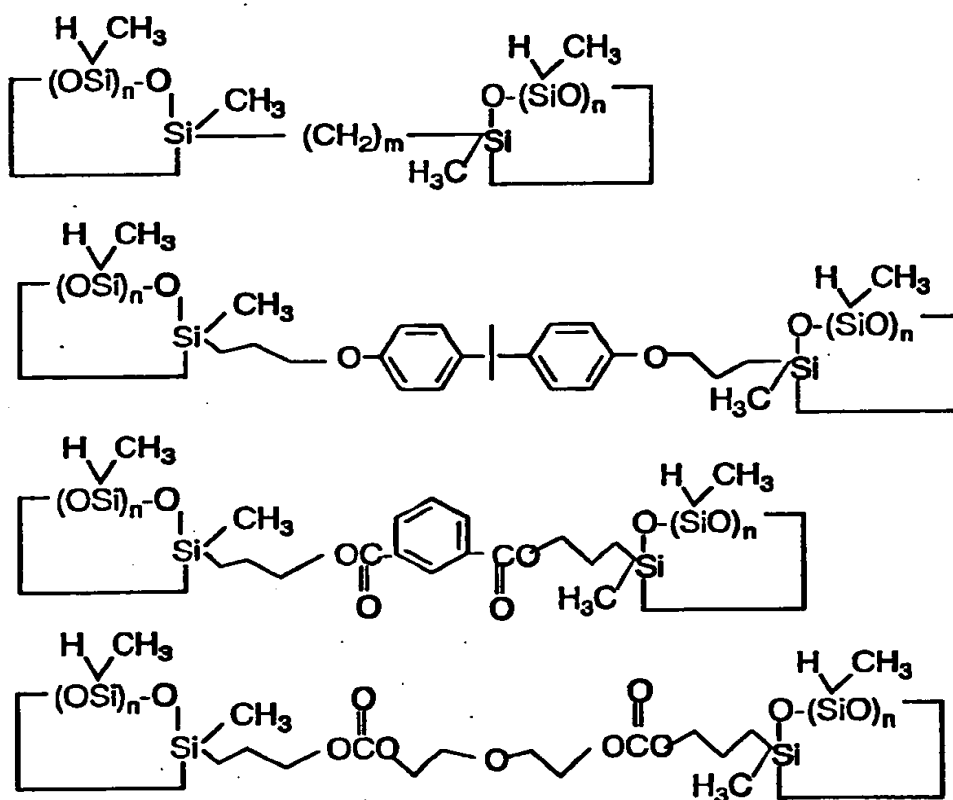
【0076】

一般式7～13に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシ

リル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらには (A) 成分の重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【0077】

【化11】



(nは2～4の整数、mは5～10の整数)

重合体 (A) と硬化剤 (B) は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5～0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5～0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物を得られない。

【0078】

重合体(A)と硬化剤(B)との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、すでに述べた各種のものが用いられる。

## 【0079】

末端に架橋性シリル基を持つ重合体は、これを主成分とする硬化性組成物にすることができる。

## 【0080】

末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体は水分と接触すると架橋反応により3次元化して硬化する。加水分解速度は温度、湿度、加水分解性基の種類により変化するので、使用条件に応じて適切な加水分解性基を選択しなければならない。

## 【0081】

硬化反応を促進するために硬化触媒を添加してもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ（5, 4, 6）ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。使用量は末端に架橋性シリル基を有するビニル系重

合体に対し、0.01～10重量%で使用するのが好ましい。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

## 【0082】

主成分である末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に、必要に応じて縮合触媒を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができる。硬化条件としては特に制限はないが、一般に0～100℃、好ましくは10～50℃で1時間～1週間程度である。硬化物の性状は用いる重合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

## 【0083】

主成分である末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に、必要に応じて縮合触媒を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができる。硬化条件としては特に制限はないが、一般に0～100℃、好ましくは10～50℃で1時間～1週間程度である。硬化物の性状は用いる重合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

## 【0084】

上記の各種の方法で得られる、末端に水酸基を有するビニル系重合体は、これを主成分とする硬化性組成物にすることができる。

## 【0085】

この硬化性組成物は以下の2成分：(A) 末端に水酸基を有するビニル系重合体、(B) 水酸基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物、を必須成分とするものである。

## 【0086】

(A) 成分の末端に水酸基を有するビニル系重合体は単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。分子量としては特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましい。500以下であるとビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、100000以上になると、非常に高粘度あるいは溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる場合がある。

## 【0087】

(B) 成分の水酸基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物としては、特に限定はないが、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮合化物等のアミノプラスト樹脂、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化物等が挙げられる。

#### 【0088】

1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物としては従来公知のものを使用することができ、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、一方社油脂製B-45のごときトリイソシアネート、等のイソシアネート化合物、スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）のごときピュレットポリイソシアネート化合物、デスモジュールIL、HL（バイエルA. G. 社製）、コロネートEH（日本ポリウレタン工業社製）のごときイソシアヌレート環を有するポリイソシアネート化合物、スミジュールL（住友バイエルウレタン社製）のごときアダクトポリイソシアネート化合物、コロネートHL（日本ポリウレタン社製）のごときアダクトポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。また、ブロックイソシアネートを使用しても構わない。これらは単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0089】

末端に水酸基を有する重合体と2個以上のイソシアネート基を有する化合物との配合比については特に限定されないが、例えば、イソシアネート基と末端に水酸基を有するビニル系重合体の水酸基の比率（NCO/OH（モル比））が0.5～3.0であることが好ましく、0.8～2.0であることがより好ましい。

#### 【0090】

この発明の組成物である末端に水酸基を有するビニル系重合体と2個以上のイ

ソシアネート基を有する化合物の硬化反応を促進させるために、必要に応じて、有機スズ化合物や3級アミン等の公知の触媒を添加してもよい。

### 【0091】

有機スズ化合物の具体例としては、オクチル酸スズ、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズメルカプチド、ジブチルスズチオカルボキシレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズチオカルボキシレート等が挙げられる。また、3級アミン系触媒としては、トリエチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロパン1, 3-ジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサン1, 6-ジアミン、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジプロピレントリアミン、テトラメチルグアニジン、トリエチレンジアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、1, 2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N, N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、エチレングリコールビス(3-ジメチル)アミノプロピルエーテル等が例示される。

### 【0092】

本発明における硬化性組成物に使用されるアミノプラスト樹脂としては特に限定はなく、メラミンとホルムアルデヒドとの付加反応物(メチロール化合物)、メラミンとホルムアルデヒドの低縮合物、それらのアルキルエーテル化物、ならびに尿素樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を併用しても構わない。末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体と、アミノプラスト樹脂の硬化反応を促進する目的で、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の公知の触媒を添加してもよい。

### 【0093】

この発明の硬化性組成物に用いられる、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物としては、特に限定されず、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハ



ク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの多官能カルボン酸またはその無水物、および、これらのハロゲン化物等が挙げられ、これらは単独で用いても2種類以上を併用してもよい。

【0094】

本発明の2成分(A)、(B)、および必要に応じて硬化触媒を混合し硬化させれば、深部硬化性に優れた均一な硬化物が得られる。硬化条件については特に制限はないが、一般に0℃～100℃、好ましくは20℃～80℃である。

【0095】

硬化物の性状は用いる(A)成分の重合体および(B)成分の硬化剤の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

【0096】

末端にエポキシ基を持つ重合体は、(A)末端にエポキシ基を持つ重合体、(B)硬化剤、を含有する硬化性組成物にできる。(B)硬化剤としては、各種のものが使用できる。例示するならば、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、酸無水物、ユリア、メラミン、フェノール樹脂である。

【0097】

以上のような本発明の組成物より得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、成形材料、人工大理石等である。

【0098】

【実施例】

以下に、この発明の具体的な実施例を示すが、この発明は、下記実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

アクリル酸ブチル、臭化第一銅、ジエチル2,5-ジブロモアジペート、アセトニトリル、ペンタメチルジエチレントリアミンを用いて、原子移動ラジカル重合により重合を行った。重合終点において、イソブレンを添加した。混合物を活

性アルミナで処理した後、揮発分を減圧下加熱して留去した。 $^1\text{H-NMR}$ により、重合体にアルケニル基が導入されていることを確認した。

(実施例 2)

実施例 1 と同様の方法で合成された末端にアルケニル基が導入されたポリアクリル酸ブチル重合体にメチルジクロロシランを白金触媒を用いて反応させると、ヒドロシリル化が進行し、重合体末端にシリル基が導入された。

(実施例 3)

実施例 2 と同様の方法で合成された、末端に架橋性シリル基が導入されたポリアクリル酸ブチル重合体に水と錫触媒を添加するとゴム状の硬化物が得られた。

【0099】

【発明の効果】

本発明の末端にアルケニル基等の官能基を持つビニル系重合体は、末端基が主鎖に炭素炭素結合で繋がっているため安定であり、末端の構造はオレフィンが一つだけとよく制御制御されているため、硬化性組成物などへの利用に有用である。また、本発明の製造方法によれば、様々なビニル系単量体から、重合系に本発明で示された共役ポリエン化合物を添加することにより容易に上述した末端に様々な官能基を持つ重合体を製造することができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】末端にアルケニル基を初めとする様々な官能基を有するラジカル重合性のオレフィン単量体の重合体ならびにその製造方法、さらにそれらの重合体を用いた組成物を、共役ポリエン化合物を利用して提供すること。

【解決手段】リビングラジカル重合において、重合中あるいは重合後において、~~イソプレンやピペリレン等のような共役ポリエンを含む化合物を重合系に添加す~~  
ることにより該重合体を得る。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

---

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名 鐘淵化学工業株式会社